含窒素共役系の反応 (第 2 報¹⁾) 共役 Schiff Base とアセチレン
ジカルボン酸ジメチルエステルとの反応²⁾

坂本正徳, 富松祥郎
明治薬科大学³⁾

Reaction of Conjugated Systems containing Nitrogen. II.¹⁾ Reaction of
Conjugated Schiff Base with Dimethyl Acetylenedicarboxylate²⁾

MASANORI SAKAMOTO and YOSHIO TOMIMATSU
*Meiji College of Pharmacy*³⁾

(Received March 17, 1970)

Reactions were carried out on conjugated systems between carbon-nitrogen double bond in heterocycles and their side-chain carbon-nitrogen double bond with dimethyl acetylenedicarboxylate (II). Schiff bases (VIII) synthesized from ethanolamine with 9-phenanthridinecarboxaldehyde and 2-quinolinecarboxaldehyde easily reacted with II to give oxazolidine derivatives (X), which are products of Michael-type condensation.

The Schiff base derived from β -phenethylamine with 9-phenanthridinecarboxaldehyde and 2-quinolinecarboxaldehyde gave only a red resin of unknown structure. Several other compounds (XIII) of the same type derived from aromatic aldehydes were also tested. All of these gave 1:2-addition products (XIV) with II, as is already known. In either of these experiments, Diels-Alder type adducts were not found.

芳香核を含む C=C-C=C 系 diene component と無水マレイン酸 (I) あるいはアセチレンジカルボン酸ジメチルエステル (II), そのほかの dienophile との Diels-Alder 反応は 1-vinylnaphthalene,⁴⁾ α -methyl styrene,⁵⁾ など多く認められているが, C=N 結合を芳香核に包含する系については事情がかなり異なる. Diels ら⁶⁾ は acridine と II との反応で III を得たと報告し, Schönberg ら⁷⁾ は 2,3-dimethylquinoxaline と I との反応で IVa または IVb を与えたとしているが, 前者はのちに Acheson ら⁸⁾ により III ではなく V に相当すると改められ, 後者も Taylor ら⁹⁾ によって IVa または IVb ではなく VI 式が提出されている.

これらは要するに共通点としてその共役系に対する 1,4-付加より Michael 型付加が優先することを意味している. しかし富松¹⁰⁾ は芳香核には含まれていないが 1-styryl-3,4-dihydroisoquinoline 誘導体についてその C=C-C=N 系に対する I との反応を試み, Diels-Alder 型付加体を得ることを認めている. そこで今回著者らは芳香核に含まれているが比較的二重結合性が高いと考えられる phenanthridine 核の C=N 結合に着目し, これに Schiff base の C=N 結合を共役させた型の化合物につき, II との反応を試みることにした. 原料としてまず phenanthridine の 9 位の formyl 基にエタノールアミン (VII) を縮合した 2-(9-phenanthrylmethylene)aminoethanol (VIIIa) を選んだ. かつて Knorr ら¹¹⁾ によるとベンズアルデヒドと VII との縮合体 [bp 284° (748

1) 第 1 報: 坂本正徳, 富松祥郎, 薬誌, 90, 544 (1970).

2) 日本薬学会第 89 年会で一部発表, 名古屋, 1969 年 4 月, 要旨集, p. 291.

3) Location: 35-23, Nozawa 1-chome, Setagaya-ku, Tokyo.

4) W. E. Bachmann, L.B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1462 (1948).

5) E. Ciganek, *J. Org. Chem.*, 34, 1923 (1969).

6) O. Diels, W.E. Thiele, *Liebigs Ann. Chem.*, 543, 79 (1939).

7) A. Schönberg, A. Mustafa, *J. Chem. Soc.*, 1943, 654.

8) R.M. Acheson, M.L. Burstall, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3240.

9) E.C. Taylor, E.S. Hand, *Tetrahedron Letters*, 1962, 1225; *idem*, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 770 (1963).

10) 富松祥郎, 薬誌, 77, 7 (1957).

11) L. Knorr, H. Matthes, *Chem. Ber.*, 34, 3484 (1901).

mmHg] の構造は 2-phenyloxazolidine と考えられたが, これは受磁率の測定,¹²⁾ 赤外線吸収 (IR) スペクトル¹³⁾ あるいは紫外線吸収 (UV) スペクトル¹⁴⁾ の測定結果から Schiff base 構造 (VIIIe) に訂正された. またそのほかの芳香族アルデヒドと VII との縮合体の構造も VIII 式が支持されている¹⁵⁾ が著者らの原料物質 (VIIIa) もその IR スペクトルでは 3295 cm^{-1} 付近に分子間水素結合した水酸基によると思われる幅広い吸収,¹³⁾ 1647 cm^{-1} に $\nu_{\text{C=N}}$ の吸収を示すことから Schiff base 構造 (VIIIa) に相違ないものと一応推定し II との反応を試みた.

まず VIIIa と II をメタノール中 0° で 3 時間反応させると mp $115\text{--}116^\circ$ の無色板状結晶を好収率 (81.6%) で与える. 元素分析値およびマススペクトルより本物質は VIIIa と II との 1:1 付加体 ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$, M^+ $m/e=392$) に一致する. 本物質の IR スペクトル (nujol) は VIIIa で示した $\nu_{\text{O-H}}$ による 3295 cm^{-1} 付近の吸収, および $\nu_{\text{C=N}}$ による 1647 cm^{-1} の吸収は消失し, あらたに 1727 cm^{-1} , 1698 cm^{-1} にエステルカルボニルに由来する吸収を示す.

これら IR スペクトルによる事実より本物質の構造として Diels-Alder 型付加をした XI および VIIIa の水酸基に Michael 型付加をした XII は否定される.

また本物質の UV スペクトル (Table IV) は母核の phenanthridine 骨格の吸収に類似し,¹⁶⁾ 核磁気共鳴吸収 (NMR) スペクトルは 6.74 および 6.41τ に 2 個のエステルメチルプロトン, $5.85\text{--}6.1\tau$ (4H, multiplet) にメチレンプロトン, 4.63τ (1H, singlet) にオレフィンプロトン, 2.62τ (1H, singlet) に C-CH-N によるプロトン $1.4\text{--}2.5\tau$ (8H) に phenanthridine 核に基因するシグナルを示している. これらの事実より本物質の構造として VIIIa が環状異性化し oxazolidine 環をとりその NH 基に Michael 型付加をした Xa を与えるのが最も妥当である. またそのほかの Schiff base VIIIb—VIIIf, VIIIh (Table I) も先と同様の反応条件でそれぞれ対応する

12) J. Metzger, A. Pacault, *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 259 (1952) [*C.A.*, **47**, 6401d (1953)].

13) L.W. Daasch, U.E. Hanninen, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3673 (1950).

14) E.D. Bergmann, Y. Hirshberg, S. Pinchas, E. Zimkin, *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 192 (1952) [*C.A.*, **47**, 6398h (1953)].

15) a) E.D. Bergmann, E. Gil-av, S. Pinchas, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 68 (1953); E.F. Elslager, E.L. Benton, F.W. Short, F.H. Tendick, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3453 (1956); b) J. Reihsig, H.W. Krause, *J. Prakt. Chem.*, **31** (3-4), 167 (1966); c) E.D. Bergmann, E. Zimkin, S. Pinchas, *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 168 (1952) [*C.A.*, **47**, 6397f (1953)].

16) A.R. Osborn, K. Schofield, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4191.

TABLE I. Ar-CH=N-CH₂CH₂OH
VIII

Compd. No.	Ar	mp (°C) (bp, °C/ mmHg)	Recryst. solvent	Appearance ^{a)}	Formula	Analysis (%)					
						Calcd.			Found		
						C	H	N	C	H	N
VIIIa		126—127	EtOH	plates	C ₁₆ H ₁₄ ON ₂	76.78	5.64	11.19	76.64	5.69	11.23
VIIIb		115—116 ^{b)}	EtOH	needles	C ₁₂ H ₁₂ ON ₂	71.98	6.04	13.99	72.03	6.07	14.02
VIIIc		87—88 ^{c)}	EtOH	prisms	C ₉ H ₁₀ O ₃ N ₂	55.66	5.19	14.43	55.82	5.25	14.21
VIII d		74—75	EtOH	plates	C ₉ H ₁₀ ONCl	58.87	5.49	7.63	58.94	5.61	7.83
VIII e		(114—116/2 ^{d)})		oil ^{e)}							
VIII f		71—71.5	EtOH	plates	C ₁₀ H ₁₃ ON	73.59	8.03	8.58	73.52	8.22	8.36
VIII g		(128—130/3)		oil ^{f)}	C ₁₂ H ₁₇ ON	75.35	8.96	7.32	75.24	8.96	7.14
VIII h		(152—154/3 ^{f)})		oil ^{e)}							
VIII i		105—106	benzene	plates	C ₁₁ H ₁₆ ON ₂	68.72	8.39	14.57	68.80	8.52	14.66

a) colorless, unless especially mentioned

c) lit.^{16c)} mp 84.5—85°

e) Solidified after distillation.

b) lit.^{16b)} mp 106°

d) lit.¹⁹⁾ bp 115—117°/2, mp 24—25°

f) lit.¹⁹⁾ bp 147—148°/1.6, mp 35—36°

Xb—Xf, Xh (Table III および IV) を与え期待した Diels–Alder 型付加体は得られなかった。

そこで VIII の構造を oxazolidine 環をとり得ないように水酸基をフェニル基に変えた XIII (Table V および VI) と比較し再検討した。IR および UV スペクトルによる比較 (Table II および VI) では先の報告^{13,14)}と同様 VIII 式が支持されるが, VIIIa—VIIIe の NMR スペクトル (CDCl₃) に oxazolidine 構造 (IX) の C-CH-N プロトンによると考えられるきわめて弱いシグナルが 3.7—4.6 τ 付近に現われることより, この 5 種

TABLE II. Spectral Data of VIIIa—i

$$\text{ArCH}_a=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \quad \longleftrightarrow \quad \text{Ar}-\underset{\text{CH}_b}{\overset{\text{O}}{\text{CH}_2}}-\text{CH}_2-\text{NH}$$

VIII

Compound No.	IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ cm ⁻¹ (C=N)	UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ mμ (log ε)			NMR (in CDCl ₃ , τ value)	
					H _a	H _b
VIIIa	1647	254 (4.64)	304 (3.91)	345 (3.36)	1.13	3.78
VIIIb	1646		243.5 (4.48)	288.5 (3.80)	1.47	4.41
VIIIc	1644			282 (4.21)	1.53	4.39
VIIId	1642			254 (4.34)	1.69	4.57
VIIIe	1641			246 (4.21)	1.67	4.57
VIIIf	1641			254 (4.31)	1.68	
VIIIg	1641			255.5 (4.27)	1.70	
VIIIh	1640			272 (4.26)	1.80	
VIIIi	1638			328 (4.34)	1.825	

TABLE III.

$$\text{Ar}-\underset{\text{CH}}{\overset{\text{O}}{\text{CH}_2}}-\text{N}-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}=\text{CHCOOCH}_3$$

X

Compound No.	Ar	mp (°C)	Recryst. solvent	Appearance ^{a)}	Yield (%)	Formula	Analysis (%)					
							Calcd.			Found		
							C	H	N	C	H	N
Xa		115—116	EtOH	plates	81.6	C ₂₂ H ₂₀ O ₅ N ₂	67.33	5.14	7.14	67.40	5.18	7.17
Xb		109—110	EtOH	plates	17.5	C ₁₈ H ₁₈ O ₅ N ₂	63.15	5.30	8.18	62.84	5.15	8.01
Xc		99—100	EtOH	needles	26	C ₁₅ H ₁₆ O ₇ N ₂	53.57	4.80	8.33	53.60	4.97	8.51
Xd		96—97	EtOH	prisms	12	C ₁₅ H ₁₆ O ₅ NCl	55.31	4.95	4.30	55.00	4.77	4.35
Xe		97—97.5	EtOH	plates	9.1	C ₁₅ H ₁₇ O ₅ N	61.85	5.88	4.81	61.56	6.04	4.66
Xf		80—81	EtOH	needles	27.2	C ₁₆ H ₁₉ O ₅ N	62.52	6.88	4.56	62.74	6.67	4.75
Xh		86—86.5	EtOH	powders	23.3	C ₁₆ H ₁₉ O ₆ N	59.80	5.96	4.36	59.97	6.15	4.69

a) colorless, unless especially mentioned

TABLE IV. Spectral Data of Xa-f and Xh

$$\text{Ar}-\text{CH}_a-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{COOCH}_3)=\text{CH}_b-\text{COOCH}_3$$

Compound No.	IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} (C=O)	UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ)						NMR (in CDCl_3 , τ value)			
								H_a	H_b	CH_3	
Xa	1727 1698	247.5 (4.67)	251 (4.66)	272 (4.18)	2.62	4.63	6.41	6.74			
		295 (4.20)	330 (3.95)	345.5 (3.66)							
Xb	1758 1688	228 (4.64)	232 (4.64)	280 (4.34)	3.98	5.32	6.26	6.45			
		304 (3.94)	318 (3.74)								
Xc	1738 1698		275 (4.40)		4.22	5.50	6.28	6.42			
Xd	1736 1694		280 (4.36)		4.16	5.46	6.28	6.37			
Xe	1740 1690		280.5 (4.27)		4.23	5.52	6.45	6.49			
Xf	1738 1693		281 (4.33)		4.16	5.46	6.31	6.39	7.13		
Xh	1739 1694		281 (4.36)		4.17	5.44	6.16	6.32	6.38		

については CDCl_3 中で VIII と IX の互変異性体で存在すると解釈するのが最も妥当と考える。なお付加体 (Xa) における oxazolidine 環 2 位のプロトンの化学シフト (2.62 τ) が VIIIa のプロトン (3.78 τ) に比べ低磁場へシフトしているのは VIIIa に II が付加したことによる oxazolidine 環 $>\text{CH}-\text{N}$ 結合の分極に基づく電場効果のほか phenanthridine 環窒素原子の磁気異方性効果が考えられる。

TABLE V. $\text{Ar}-\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2-$

XIII

Compound No.	Ar	mp ($^{\circ}\text{C}$) (bp, $^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)	Recryst. solvent	Appearance ^{a)}	Formula	Analysis (%)					
						Calcd.			Found		
						C	H	N	C	H	N
XIIIa		70—71	EtOH	needles	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$	85.13	5.85	9.03	84.97	6.06	9.10
XIIIb		49—50	EtOH	needles	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$	83.04	6.20	10.76	83.13	6.26	10.90
XIIIc		72—72.5	EtOH	needles	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$	70.85	5.55	11.02	70.85	5.70	11.11
XIIId		45—45.5 ^{b)}	EtOH	plates	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NCl}$	73.92	5.79	5.74	74.14	5.94	5.88
XIIIe		36—37 ^{c)}	EtOH	prisms							
XIIIf		(130—133/4)		oil	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}$	86.05	7.67	6.27	86.18	7.69	6.11
XIIIg		(125—128/3)		oil	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}$	86.01	8.42	5.57	86.03	8.47	5.49
XIIIh		33—34	benzene	crystalline mass	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}$	80.30	7.16	5.85	79.97	7.06	5.58
XIIIi		70—71	benzene	plates	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2$	80.91	7.99	11.10	81.22	8.10	11.18

a) colorless, unless especially mentioned
c) lit. mp 41—42^o, 17^{b)} 36^o, 17^{c)}

b) lit. 17^{a)} bp 180^o/2, solidified after distillation.

17) a) M. Freifelder, *J. Org. Chem.*, **31**, 3875 (1966); b) N.A. Shepard, A.A. Ticknor, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 381 (1916); c) S. Osada, *Arch. Pharm.*, **262**, 501 (1924).

TABLE VI. Spectral Data of XIIIa-i

Compound No.	IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm^{-1} (C=N)	UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$ (log ϵ)		
XIIIa	1645	256 (4.65)	307 (4.00)	346 (3.43)
XIIIb	1640	245 (4.60)	291 (3.89)	
XIIIc	1643		282 (4.21)	
XIIId	1642		254 (4.34)	
XIIIe	1641			
XIIIf	1641		254 (4.31)	
XIIIg	1641		255 (4.37)	
XIIIh	1640		270 (4.38)	
XIIIi	1638		329 (4.42)	

さらに VIII の NMR スペクトルより IX の存在比は VIIIc—VIIIe の順序で小さくなり, VIIIf には IX 式の存在が確認し得ないことは VIII の置換基 Ar の性質が IX を生成する難易を支配し, Ar が電子吸引性であれば VIII 式における Schiff base の炭素原子の陽性を高め IX の生成を促進するが, 逆に Ar の電子供与性が増すにしたがい IX の存在が少なくなることから説明できる. なお Xf, Xh の生成は VIIIf, VIIIh が異性化したのち II と反応したものと考えられる. つぎにこれらの結果にもとづき異性化の可能性がない XIIIa, XIIIb を選り II との反応を検討した. Acheson ら¹⁸⁾ によると phenanthridine は pyridine などによく知られていると同様 II の 2 モルと adduct をつくと報告し, Huisgen ら¹⁹⁾ は数種の Schiff base について II との反応を行ない N-benzylideneaniline は II と無水トルエン中還流しても反応しないが N-benzylidene benzylamine, N-benzylidene-2-phenethylamine (XIIIe) については 1:2-adduct を与えるとしている. したがって XIIIa についてもいずれかの可能性, あるいは N=C-C=N 系 diene に対する Diels-Alder 型付加も期待されたが著者らの実験では XIIIa, XIIIb とともに構造不明の樹脂状物を得たにとどまり, 結晶性物質を単離するにいたらなかった. そこで XIIIe と II との反応を追試するとともに XIII における C=N 結合に対する benzylidene 基の置換基効

TABLE VII.

Compound No.	Ar	mp (°C)	Recryst. solvent	Appearance ^{a)}	Yield (%)	Formula	Analysis (%)					
							Calcd.			Found		
							C	H	N	C	H	N
XIVd		162—163	EtOH	plates	45.5	C ₂₇ H ₂₆ O ₈ NCl	61.42	4.96	2.65	60.92	5.16	2.63
XIVe		137—138 ^{b)}	EtOH	plates	52.3	C ₂₇ H ₂₇ O ₈ N	65.71	5.52	2.84	65.62	5.34	2.92
XIVf		140—142	EtOH	needles	39	C ₂₈ H ₂₉ O ₈ N	66.26	5.76	2.76	66.12	5.76	2.84
XIVh		98—99	EtOH	needles	42.5	C ₂₈ H ₂₉ O ₉ N	64.24	5.58	2.67	64.50	5.71	2.67

a) yellow, unless especially mentioned.

b) lit.¹⁹⁾ mp 150—152°18) R.M. Acheson, A.O. Plunkett, *J. Chem. Soc.*, 1962, 3758.19) R. Huisgen, K. Herbig, *Liebigs Ann. Chem.*, 688, 98 (1965).

TABLE VIII. Spectral Data of XIVd—XIVf, XIVh

Compound No.	IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} (C=O)			UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $\text{m}\mu$ (log ϵ)		NMR (in CDCl_3 , τ value)			
						H_a		CH_3	
XIVd	1755	1735	1683	282 (4.10)	386 (3.78)	4.64	6.05, 6.11, 6.30		
XIVe	1740	1710	1696	283 (4.11)	388 (3.77)	4.59	6.06, 6.12, 6.32		
XIVf	1747	1730	1680	283 (4.18)	394 (3.78)	4.63	6.07, 6.11, 6.32		
XIVh	1750	1735	1682	284 (4.22)	392 (3.84)	4.68	6.07, 6.10, 6.21, 6.30		

果を検討する目的で XIIIc—XIIIh, XIIIh について II との反応を試みた。その結果 Huisgen ら¹⁹⁾ の報告した XIVe と同様おのおの対応する付加体 (Table VII および VIII) を得たが XIIIc のみ原料回収に終わったことは $p\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-}$ 型化合物において R の電子吸引性効果により窒素原子の塩基性が弱くなるため付加が起こり難くなるのであろうと推定される。

実験の部²⁰⁾

芳香族アルデヒド類とエタノールアミンとの Schiff Base (VIIIa—i) それぞれ対応する芳香族アルデヒド類の EtOH 溶液に 1 倍 mole 量のエタノールアミンの EtOH 溶液を室温で攪拌しながら滴下すると発熱して反応する。放冷後析出した結晶を濾取、再結晶、反応液より結晶が析出しない場合は溶媒を留去し、残渣を減圧蒸留して精製、得られた VIIIa—i の恒数を Table I および II に示す。収率 70—80%。

芳香族アルデヒド類と β -フェネチルアミンとの Schiff Base (XIIIa—i) それぞれ対応する芳香族アルデヒド類の EtOH 溶液に 40—50° で攪拌しながら 1 倍 mole 量の β -フェネチルアミンの EtOH 溶液を滴下する。1 hr 攪拌したのち析出した結晶を濾取、再結晶、反応液より結晶が析出しない場合は溶媒を留去し、残渣を減圧蒸留して精製、得られた XIIIa—i の恒数を Table V および VI に示す。収率 60—80%。

2-(9-Phenanthryl)-3-(1,2-dicarbomethoxyvinyl)oxazolidine (Xa) VIIIa 2.5 g を MeOH 30 ml に溶解し、これに dimethyl acetylenedicarboxylate (II) 1.5 g と MeOH 10 ml の混液を加え、氷冷下 3 hr 攪拌後析出した結晶を濾取、EtOH より再結晶、mp 115—116°, 無色板状晶, 3.2 g (81.6%) を得る。Mass Spectrum m/e : 392 (M^+) (Table III, IV)。

2-(2-Quinolyl)-3-(1,2-dicarbomethoxyvinyl)oxazolidine (Xb) VIIIb 4 g を MeOH 20 ml に溶解し、これに II 2.8 g と MeOH 10 ml の混液を加え Xa の場合と同様に反応、1 晩冷所に放置する。析出した結晶を濾取し EtOH より再結晶、mp 109—110°, 無色板状晶, 1.2 g (17.5%) を得る。Mass Spectrum m/e : 342 (M^+) (Table III, IV)。

2-(*p*-Nitrophenyl)-3-(1,2-dicarbomethoxyvinyl)oxazolidine (Xc) VIIIc 4 g を MeOH 20 ml に溶解し、これに II 3 g と MeOH 10 ml の混液を加え Xb の場合と同様に反応、処理する。EtOH より再結晶、mp 99—100°, 無色針状晶, 1.8 g (26%) を得る (Table III, IV)。

2-(*p*-Chlorophenyl)-3-(1,2-dicarbomethoxyvinyl)oxazolidine (Xd) VIIIId 5 g を MeOH 20 ml に溶解し、これに II 3.56 g と MeOH 10 ml の混液を加え Xa の場合と同様に反応、2 日間冷所に放置したが結晶を析出しないので溶媒を減圧で留去したのち残渣を Al_2O_3 カラムを通して CHCl_3 で展開、最初のフラクションを CHCl_3 留去後残渣に少量のエーテルを加え放置し析出せる結晶を濾取、EtOH より再結晶、mp 96—97°, 無色プリズム晶, 1.2 g (12%) を得る (Table III, IV)。

2-Phenyl-3-(1,2-dicarbomethoxyvinyl)oxazolidine (Xe) VIIIe 4 g を MeOH 20 ml に溶解し、これに II 2.9 g と MeOH 10 ml の混液を加え Xd の場合と同様に反応、処理する。EtOH より再結晶、mp 97—97.5°, 無色板状晶, 0.7 g (9.1%) を得る (Table III, IV)。

2-(*p*-Tolyl)-3-(1,2-dicarbomethoxyvinyl)oxazolidine (Xf) VIIIIf 11.4 g を MeOH 20 ml に溶解し、これに II 10 g と MeOH 20 ml の混液を加え Xd の場合と同様に反応、処理する。EtOH より再結晶、mp 80—81°,

20) 融点は柳本微量融点測定器にて測定し、すべて未補正。NMR 測定には日本電子社製装置を用い TMS を内部基準として測定した。Mass 測定は日立 RMU-6E を用いた。

無色針状晶, 5.8 g (27.2%) を得る (Table III, IV).

2-(*p*-Methoxyphenyl)-3-(1,2-dicarbomethoxyvinyl)oxazolidine (Xh) VIIIh 1.8 g を MeOH 10 ml に溶解し, これに II 1.5 g と MeOH 5 ml の混液を加え Xd の場合と同様に反応, 処理する. EtOH より再結晶, mp 86—86.5°, 無色結晶性粉末, 0.75 g (23.3%) を得る (Table III, IV).

3,4,5,6-Tetracarbomethoxy-1-phenethyl-2-(*p*-chlorophenyl)-1,2-dihydropyridine (XIVd) XIIIId 2.45 g を エーテル 10 ml に溶解し, これに II 2.85 g とエーテル 10 ml の混液を加え, 氷冷下 3 hr 攪拌したのち, 冷所に 1 晩放置. 溶媒を留去したのち残渣を Al_2O_3 カラムを通してベンゼンで展開, 最初のフラクションをベンゼン留去後, 残渣に少量のエーテルを加え放置し析出せる結晶をろ取, EtOH より再結晶, mp 162—163°, 黄色板状晶, 2.4 g (45.5%) を得る (Table VII, VIII).

3,4,5,6-Tetracarbomethoxy-1-phenethyl-2-phenyl-1,2-dihydropyridine (XIVe) 上記 XIVd と同一方法により XIIIId と II とより製す (Table VII, VIII).

3,4,5,6-Tetracarbomethoxy-1-phenethyl-2-(*p*-tolyl)-1,2-dihydropyridine (XIVf) 上記 XIVd と同一方法により XIIIId と II とより製す (Table VII, VIII).

3,4,5,6-Tetracarbomethoxy-1-phenethyl-2-(*p*-methoxyphenyl)-1,2-dihydropyridine (XIVh) 上記 XIVd と同一方法により XIIIId と II とより製す (Table VII, VIII).

N-(4-Nitrobenzylidene)-2-phenethylamine (XIIIc) と II との反応 上記 XIVd と同一方法により XIIIId と II とを処理する. XIIIc を回収した.

謝辞 終わりにあたりマススペクトル測定の便宜をはかっていただいた千葉大薬学部 久保陽徳博士, NMR スペクトル測定の便宜をはかっていただいた東京理科大薬学部 山川浩司教授, 元素分析および IR, UV スペクトルの測定をされた中外製薬総合研究所分析技術課の諸氏, ならびに本学分析センター 氏家妙美氏に深謝します.